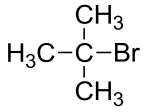
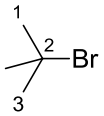
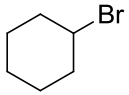
Halogenalkane

Austausch eines bzw. mehrerer Wasserstoffatome durch ein Halogenatom Kurzform: R-X (X = Halogen)

Nomenklatur:

- In der IUPAC-Nomenklatur wird das Halogenatom als Substituent des Alkangerüsts aufgefasst.
- In einer zweiten Benennungsweise setzt sich der Name aus dem Alkylrest und dem des Halogenids zusammen.

Bsp.:

CH_3I		Iodmethan	Methyliodid
CH_3CH_2Cl		Chlorethan	Ethylchlorid
		2-Brom-2-methylpropan	*tert*-Butylbromid
$CHCl_3$		Trichlormethan	Trivialname: Chloroform
		Bromcyclohexan	Cyclohexylbromid

Die alternative Benennung als Alkylhalogenid bedeutet nicht, dass die Verbindungen ionisch aufgebaut sind, auch wenn die Endung „id“ bei z.B. ~iodid darauf hindeutet (wie im Falle anorganischer Salze (z.B. Natriumiodid, ~bromid etc.).

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Darstellung von Halogenalkanen

z.B. radikalische Chlorierung von Methan

Bruttoreaktion: $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ (oberhalb 300°C oder Licht)

<u>einzelne Schritte einer Radikalkettenreaktion:</u>

1. Startreaktion: $Cl\text{-}Cl \overset{\Delta \text{ oder } h\nu}{\rightleftharpoons} 2\ Cl\bullet \quad \Delta_R H° = 243\ kJ/Mol$

homolytische Dissoziation eines Chlormoleküls in 2 Chlorradikale (endothermer Reaktionsschritt), Initiierung durch Erwärmung > 300°C oder durch Licht

2. Kettenfortpflanzung:

$$CH_4 + Cl\bullet \overset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons} \bullet CH_3 + HCl$$
$$\bullet CH_3 + Cl_2 \overset{\text{schnell}}{\rightleftharpoons} CH_3Cl + Cl\bullet$$

Radikal: Teilchen mit mindestens einem ungepaarten Valenzelektron (Darstellung durch einen Punkt ●).

3. Kettenabbruchreaktionen:

$$\bullet Cl + \bullet Cl \rightleftharpoons Cl_2$$
$$\bullet Cl + \bullet CH_3 \rightleftharpoons CH_3Cl$$
$$\bullet CH_3 + \bullet CH_3 \rightleftharpoons CH_3\text{-}CH_3$$

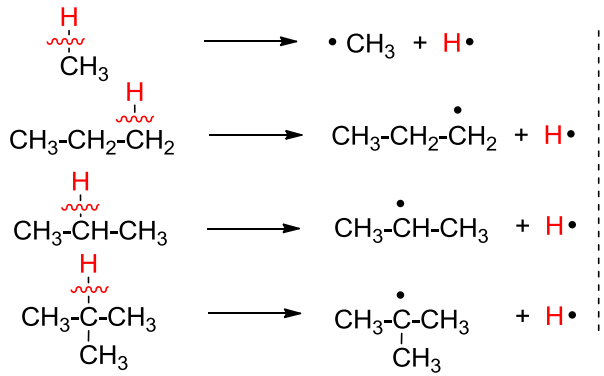
Rekombination zweier Radikale (Abbruch der Kettenreaktion)

weitere Darstellungsmöglichkeiten: nucleophile Substitution und elektrophile Addition (siehe dort)

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

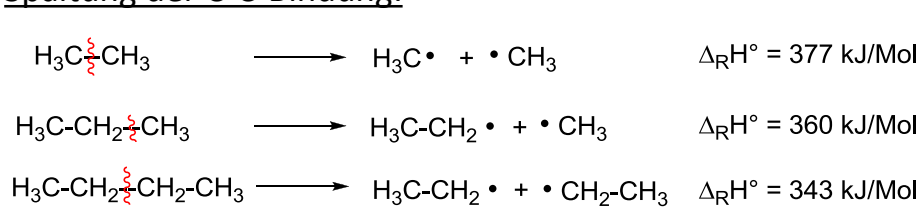
Stabilität von Radikalen

Spaltung der C-H-Bindung:

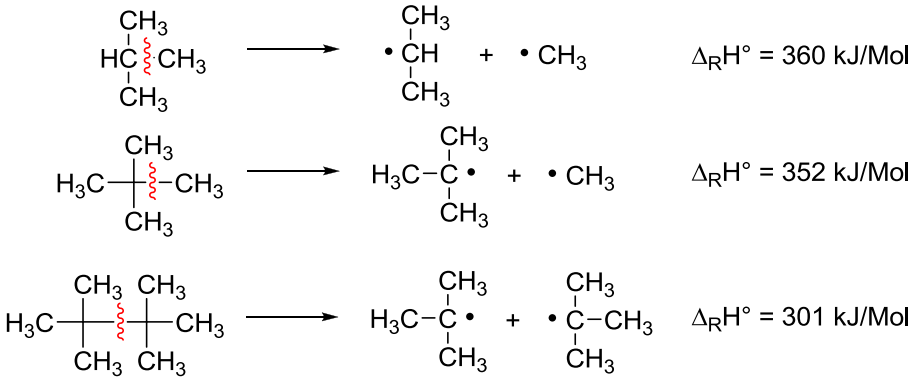


$\Delta_R H° = 440$ kJ/Mol	Methylradikal	Es wird zunehmend weniger Energie zum Brechen der C-H- Bindung benötigt:
$\Delta_R H° = 410$ kJ/Mol	primäres Radikal	Da das entstehende H-Radikal in allen Fällen gleich ist, muss der Unterschied in der zunehmenden Stabilisierung des Alkylradikals liegen.
$\Delta_R H° = 398$ kJ/Mol	sekundäres Radikal	
$\Delta_R H° = 385$ kJ/Mol	tertiäres Radikal	zunehmende Stabilität des Alkylradikals

Spaltung der C-C-Bindung:



$H_3C-CH_3 \rightarrow H_3C\bullet + \bullet CH_3$	$\Delta_R H° = 377$ kJ/Mol
$H_3C-CH_2-CH_3 \rightarrow H_3C-CH_2\bullet + \bullet CH_3$	$\Delta_R H° = 360$ kJ/Mol
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow H_3C-CH_2\bullet + \bullet CH_2-CH_3$	$\Delta_R H° = 343$ kJ/Mol



	$\Delta_R H° = 360$ kJ/Mol
	$\Delta_R H° = 352$ kJ/Mol
	$\Delta_R H° = 301$ kJ/Mol

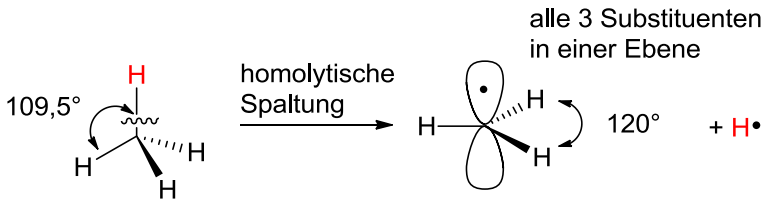
In allen Fällen wird Energie benötigt, je geringer der Wert $\Delta_R H°$ ist, desto weniger Energie wird zum Brechen der Bindung benötigt.

a) Die gebrochene Bindung war schwächer.
b) Die Bruchstücke (Radikale) sind thermodynamisch stabiler.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

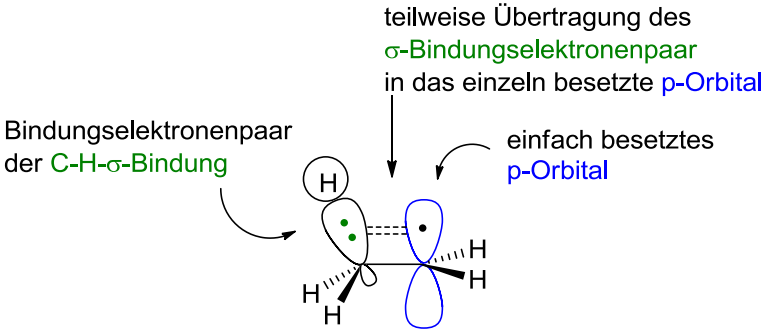
Stabilität von Radikalen

räumliche Struktur von Alkylradikalen:

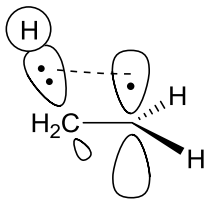


Kohlenstoff sp^3-hybridisiert

Kohlenstoff sp^2-hybridisiert

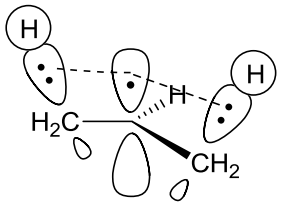

teilweise Übertragung des σ-Bindungselektronenpaar in das einzeln besetzte p-Orbital
Bindungselektronenpaar der C-H-σ-Bindung
einfach besetztes p-Orbital

Stabilisierung eines Kohlenstoff-Radikals durch benachbarte Alkylgruppen (Hyperkonjugation)



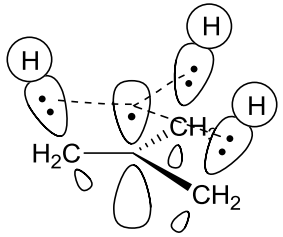
primäres Radikal

gegenüber dem Methylradikal durch eine Hyperkonjugation stabilisiert



sekundäres Radikal

gegenüber dem primären Radikal erhöhte Stabilisierung durch doppelte Hyperkonjugation



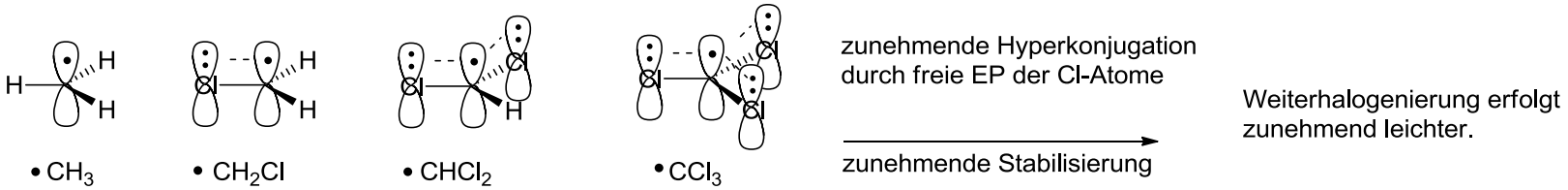
tertiäres Radikal

relativ gesehen höchste Stabilisierung durch dreifache Hyperkonjugation

Beim Methylradikal ist keine Hyperkonjugation möglich, daher ist es energetisch nicht stabilisiert.

Darstellung von Halogenalkanen

Problem: geringe Selektivität der radikalischen Chlorierung, → Weiterreaktion zu CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4, da die Bindungsstärke der C-H-Bindung mit zunehmender Halogenierung abnimmt



Zur selektiven Darstellung von CH_3Cl Verwendung eines großen Überschusses an Methan, somit Unterdrückung der Weiterreaktion.

radikalische Fluorierung: explosionsartige Umsetzung
radikalische Iodierung: läuft nicht mehr nach einem Radikalkettenmechanismus ab (insges. endotherme Reaktion)

phys. Eigenschaften von Chloralkanen:

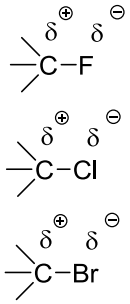
- herabgesetzte Brennbarkeit (teilw. unbrennbar), früher Einsatz in Feuerlöschern
- höhere Siedepunkte als die der entsprechenden Alkane
- gute Lösungseigenschaften für lipophile Substanzen, daher Einsatz als Reinigungs- und Lösungsmittel, z.B: zum Entfetten
  (früher Einsatz von CCl_4 in Fleckenwasser oder von Trichlorethylen in chemischen Reinigungen)

chemische Eigenschaften von Halogenalkanen

Die Halogen-Kohlenstoff-Bindung ist in Abhängigkeit der Elektronegativität des Halogens mehr oder weniger stark polar.

Element	Elektronegativität	Bindung	Polarität
H	2,1	C-H	kaum polar
C	2,5	C-C	unpolar
F	4,0	C-F	stark polar
Cl	3,0	C-Cl	mäßig polar
Br	2,8	C-Br	mäßig polar
I	2,5	C-I	kaum polar

Diese Polarität äußert sich in auftretenden Partialladungen und entsprechenden Dipolmomenten.



Die Polarität dieser Kohlenstoff-Halogen-Bindung führt zu einer erhöhten Reaktivität, verglichen mit einer C-H-Bindung.
(siehe nucleophile Substitution).

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Problematische Halogenalkane

Obwohl eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung durch ihre Polarität dem Molekül eine gewisse Reaktivität verleiht, sind polyhalogenierte, insbesondere polyfluorierte und ~chlorierte Alkane sehr reaktionsträge und in der Umwelt sehr persistent.

Bsp. FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe):

Name	Summenformel	Siedepunkt
Trichlorfluormethan	CCl_3F	24,9
Dichlordifluormethan	CCl_2F_2	-30
Dichlorfluormethan	$CHCl_2F$	8,9
Chlordifluormethan	$CHClF_2$	-40,7
1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan	$CCl_2F\text{-}CClF_2$	48
1,2-Dichlor-1,1,2,2-tretrafluorethan	$CClF_2\text{-}CClF_2$	3,5

- chemisch nahezu inerte Substanzen, unbrennbar
- früher Verwendung als Treibgase (Spraydosen) und Kältemittel (Kühlschränke)
- nach Emission in die Atmosphäre sehr große Halbwertszeiten (mehrere Jahrzehnte)

- Nachweis des ozonschädigenden Verhaltens in den 1970er Jahren → internationale Übereinkunft zur Reduzierung der Freisetzung (1987)

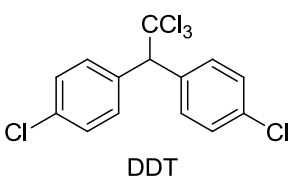
  → wissenschaftlicher Nachweis, dass die Regeneration der Ozonschicht durch FCKW-Verringerung erfolgt (2012)

Heutzutage wird Propan/Butan in Spraydosen und als Kältemittel in Kühlschränken verwendet.

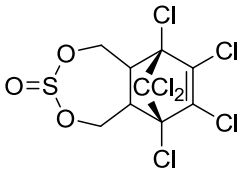
Problematische Halogenalkane

Bsp. Insektizide:

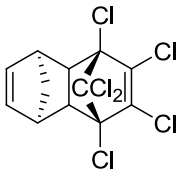
Einige polychlorierte Kohlenwasserstoffe wurden früher als Insektizide bzw. Pflanzenschutzmittel verwendet und damit absichtsgemäß in der Umwelt ausgebracht.



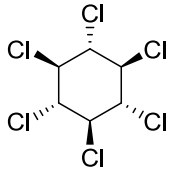
DDT



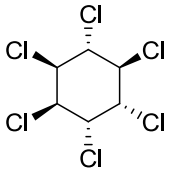
Endosulfan



Aldrin



β-Hexachlorcyclohexan
(Lindan)



α-Hexachlorcyclohexan
(Lindan)

Allerdings sind diese unter Umweltbedingungen sehr schwer abbaubar (Halbwertszeiten mehrere Jahre).

Zusätzlich sind diese Verbindungen stark lipophil und reichern sich Organismen an, insbesondere im Fettgewebe.

Mit steigender Trophieebene steigt meist auch die Belastung, marine Säuger sind besonders betroffen.

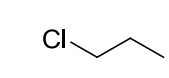
Spezielle Effekte auf einzelne Organismen sind möglich (z.B. der bekannte Greifvogelrückgang durch das von DDT verursachte Ausdünnen der Eischalen).

⟶ Viele dieser Substanzen zählen als POPs (persistant organic pollutants) und sind weltweit geächtet.

Stereochemie und Chiralität

Arten von Isomerien:

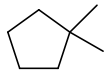
1) Strukturisomerie (Konstitutionsisomerie)
- Verbindungen mit gleicher Summenformel, aber unterschiedlicher Abfolge der gebundenen Atome

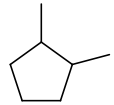
z.B. 

1-Chlorpropan

und

2-Chlorpropan


1,1-Dimethylcyclopentan

und 
1,2-Dimethylcyclopentan

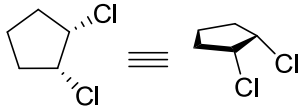
2) Stereoisomerie (Konfigurationsisomerie)
- identische Konnektivität der Atome, jedoch unterschiedliche räumliche Anordnung

a) *cis-trans*-Isomerie
b) „Spiegelbildisomerie“
c) Konformationsisomerie

Cis-trans-Isomerie

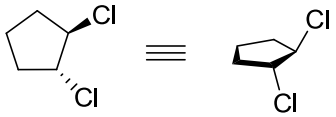
Cis („diesseits“) und *trans* („jenseits“) bezeichnen die relative Lage zweier Substituenten bezüglich einer Bezugsebene.

Benennung der Lage der beiden Chlorsubstituenten gegenüber dem hier als flach angenommenen Cyclopentanring:



cis-1,2-Dichlorcyclopentan

beide Chlorsubstituenten sind auf der gleichen Seite des Cyclus´
⟶ *cis*-Isomer



trans-1,2-Dichlorcyclopentan

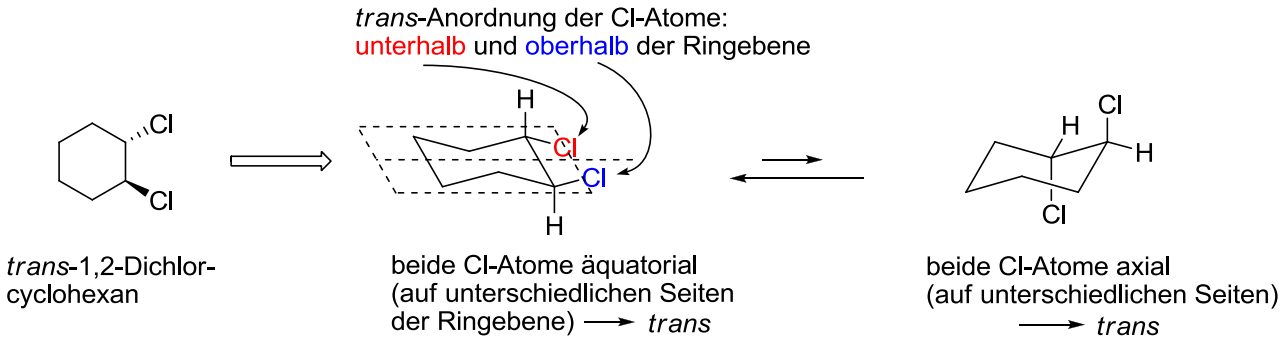
beide Substituenten sind auf unterschiedlichen Seiten des Cyclus´
⟶ *trans*-Isomer

Cis-trans-Isomere besitzen teilweise deutlich unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften.

weiteres häufiges Auftreten von *cis-trans*-Isomeren bei substituierten Alkenen (siehe dort)

Cis-trans-Isomerie

cis-trans-Isomerie bei 1,2-disubstituierten Cyclohexanen:

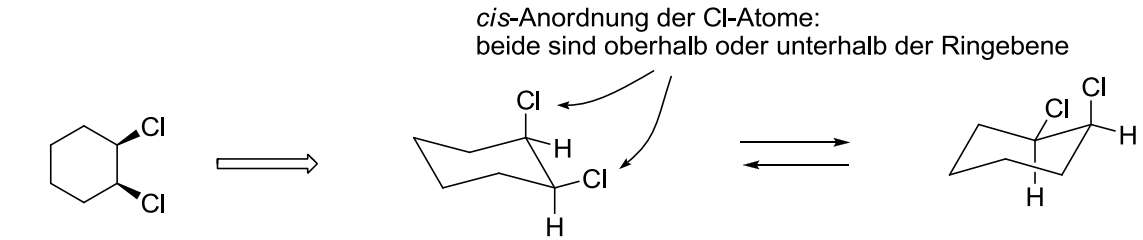


trans-1,2-Dichlor-cyclohexan

beide Cl-Atome äquatorial (auf unterschiedlichen Seiten der Ringebene) ⟶ *trans*

beide Cl-Atome axial (auf unterschiedlichen Seiten) ⟶ *trans*

Die relative Lage der Substituenten zueinander (*cis* oder *trans*) ändert sich durch den Konformations-wechsel des Sessels nicht.



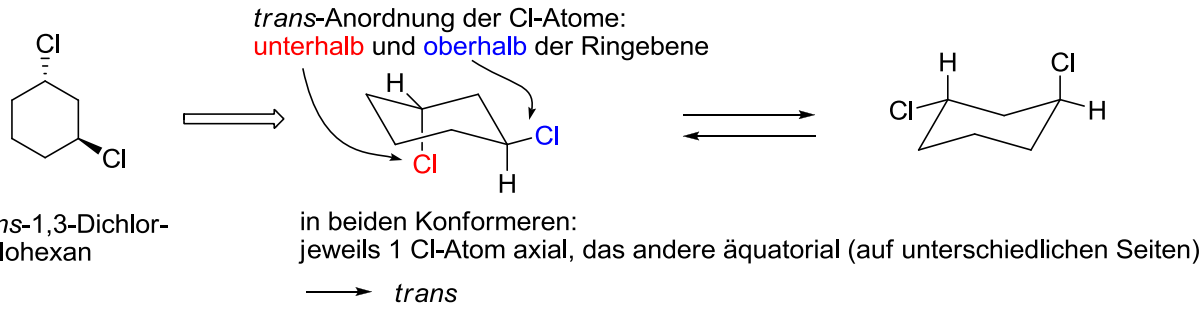
cis-1,2-Dichlor-cyclohexan

jeweils 1 Cl-Atom axial, das andere äquatorial (auf der gleichen Seite) ⟶ *cis*

Die Umwandlung der *cis*/*trans*-Isomere würde nur durch Bindungsbruch und –neubildung möglich sein, was bei Konformations-änderungen nicht erfolgt.

Cis-trans-Isomerie

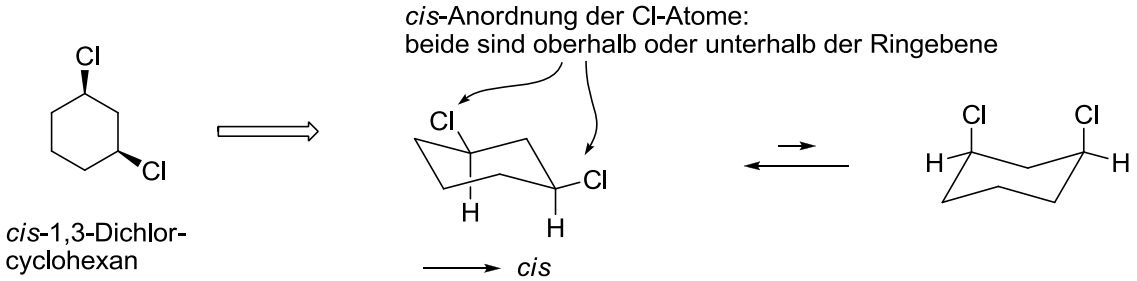
cis-trans-Isomerie bei 1,3-disubstituierten Cyclohexanen:



trans-1,3-Dichlor-cyclohexan

in beiden Konformeren:
jeweils 1 Cl-Atom axial, das andere äquatorial (auf unterschiedlichen Seiten)

→ *trans*

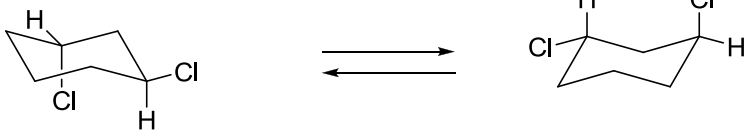


cis-1,3-Dichlor-cyclohexan

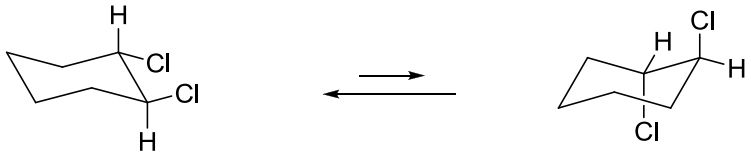
→ *cis*

Cis-trans-Isomerie

Konformerengleichgewicht bei substituierten Cyclohexanen: 1,3-diaxiale Wechselwirkungen entscheiden darüber, welches Konformer überwiegt

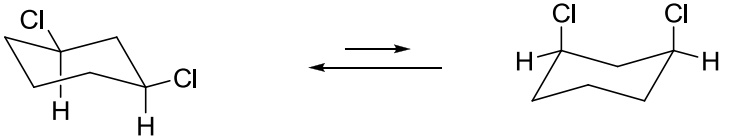


jeweils 1 axialer/1 äquatorialer Substituent:
beide Konformere sind energetisch gleich günstig



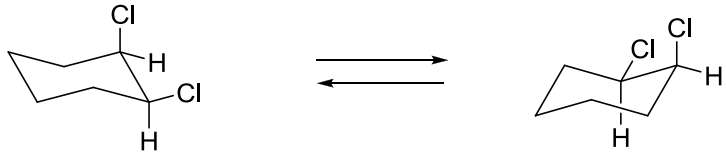
kein axialer Substituent:
energetisch sehr günstig

2 axiale Substituenten:
besonderes ungünstig



kein axialer Substituent:
energetisch sehr günstig

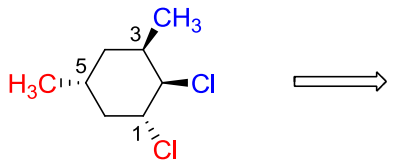
2 axiale Substituenten:
besonderes ungünstig



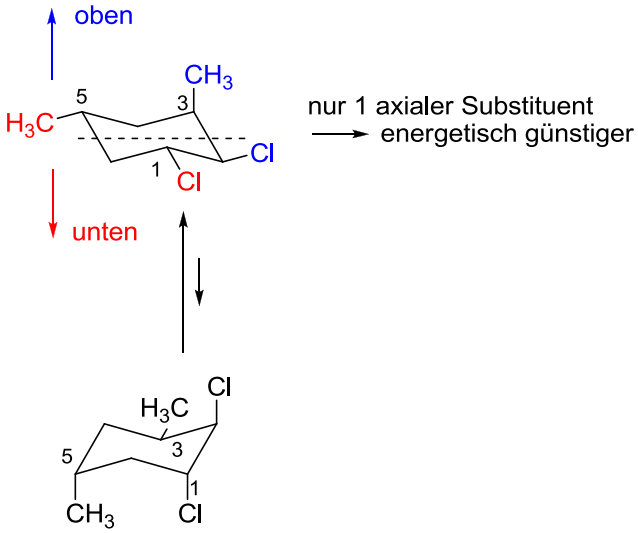
jeweils 1 axialer/1 äquatorialer Substituent:
beide Konformere sind energetisch gleich günstig

Cis-trans-Isomerie

Übertragen einer Keilstrichformel in die Sesselprojektion:



Substituenten unterhalb/oberhalb der Papierebene



nur 1 axialer Substituent → energetisch günstiger

1) direktes Übertragen aller Substituenten aus der Keilstrichprojetion in ein willkürlich gewähltes Sesselkonformer

   Alle Substituenten behalten dabei ihre Lage unterhalb/oberhalb der Ringebene bei.

2) Aus diesem Konformer wird durch "Umklappen" das 2. mögliche Konformer gebildet.

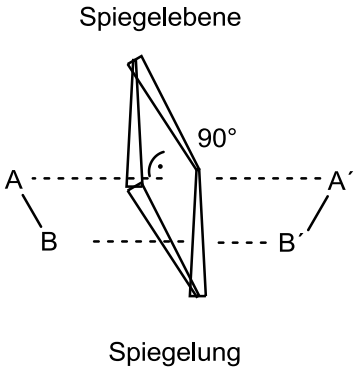
   Alle Substituenten tauschen dabei ihre Position von axial zu äquatorial bzw. umgekehrt. Ihre Lage unterhalb/oberhalb der Ringebene bleibt dabei unverändert.

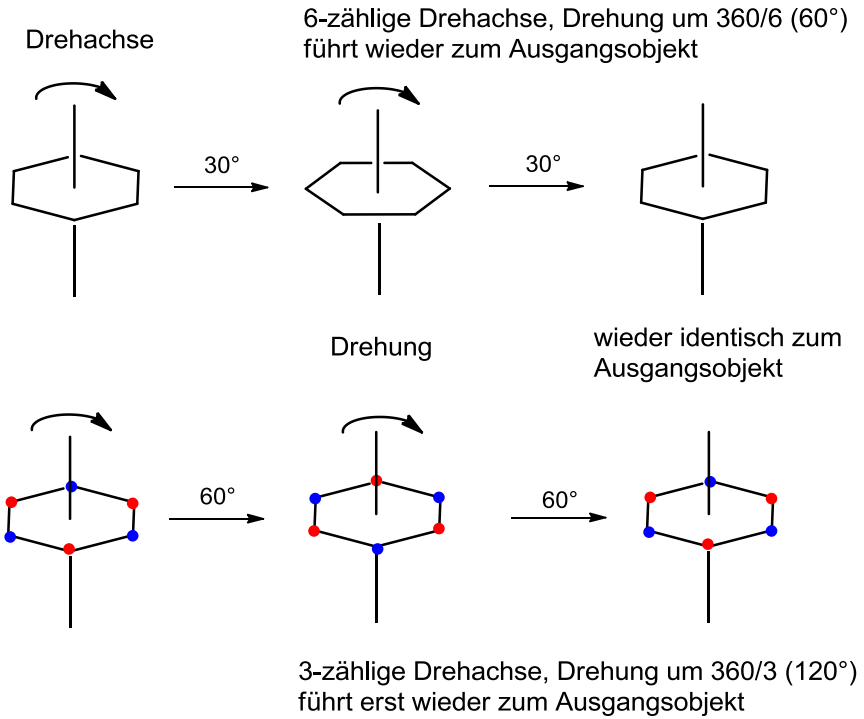
3) Das energetisch günstigere Konformer lässt sich daran bestimmen, dass es weniger axiale Substituenten enthält.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Symmetrie und Chiralität

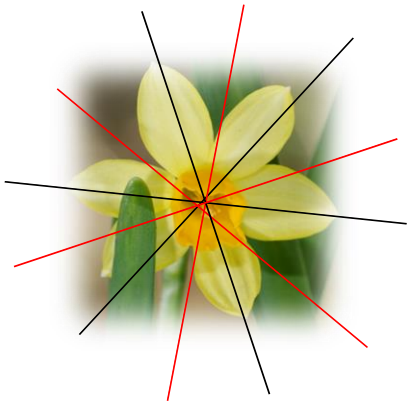
Symmetrie (gr. Ebenmäßigkeit) beschreibt die Eigenschaft, ob bzw. wie ein geometrisches Objekt durch Bewegungen (Symmetrieoperationen) wie Drehung, Translation, Inversion oder Spiegelung) auf sich selbst abgebildet werden kann.





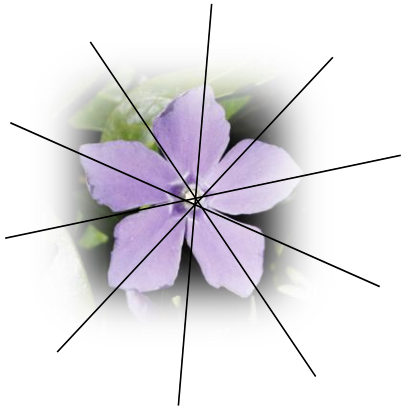
Symmetrie in der Natur

6-zählige Symmetrie



6 Spiegelebenen sowie eine
6-zählige Drehachse

5-zählige Symmetrie

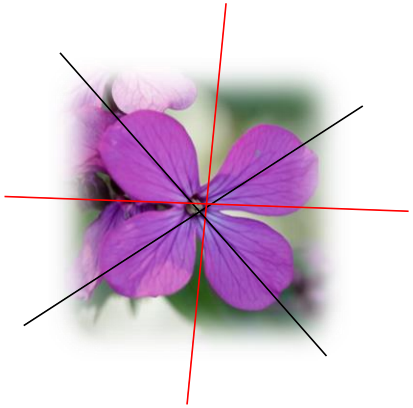


5 Spiegelebenen sowie eine
5-zählige Drehachse

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Symmetrie in der Natur

4-zählige Symmetrie



4 Spiegelebenen sowie eine
4-zählige Drehachse

zygomorphe Blüte
(nur Spiegelsymmetrie)

nur eine Spiegelebene und eine
1-zählige Drehachse
(sehr geringe Symmetrie)

Es gibt hoch symmetrische Objekte
und solche von geringerer Symmetrie
(bzw. solche mit keiner Symmetrie).

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Spiegelbildisomerie und Chiralität

Chiralität (Händigkeit) ist eine Eigenschaft, die eine bestimmte Symmetrie eines Objektes beschreibt.

Objekte, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, sich aber durch Drehung nicht zur Deckung bringen lassen, sind chiral (z.B. rechte Hand und linke Hand).

Diese Betrachtung kann auch auf organische Moleküle angewandt werden. Damit organische Moleküle chiral sein können, müssen sie zwangsläufig als eine Grundbedingung dreidimensional sein (also nicht „flach“).

Bsp.:

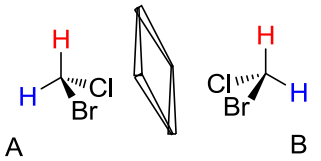
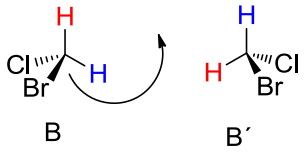
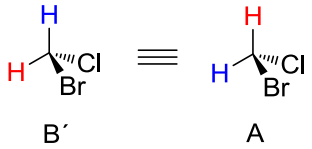


Bild Spiegelbild



Drehung von B um 109°



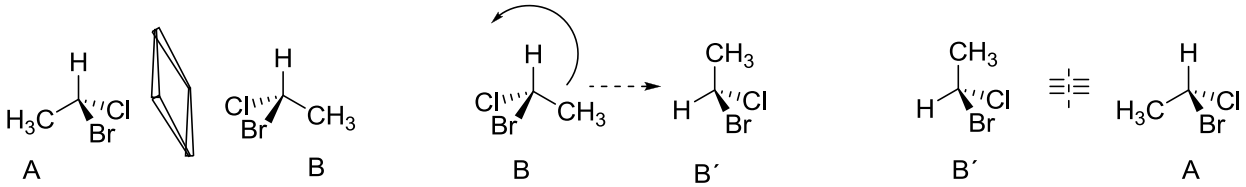
Das gedrehte Spiegelbild B´ und das Ausgangsmolekül A sind identisch! (die beiden H-Atome sind nicht unterscheidbar, sondern nur zur besseren Übersicht farblich hervorgehoben.

Bromchlormethan ist folglich nicht chiral, da sich das Spiegelbild mit dem Ursprungsmolekül nach Drehung zur Deckung bringen lässt.

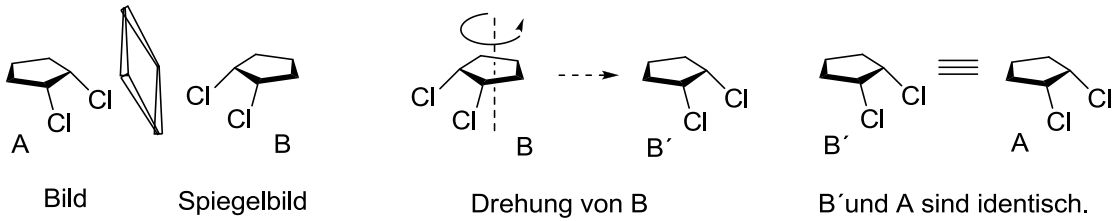
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Spiegelbildisomerie und Chiralität

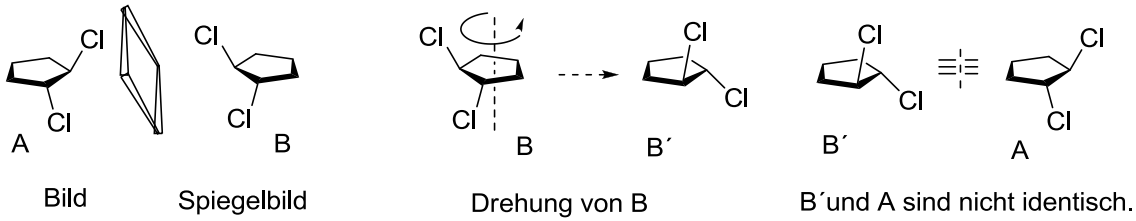
Bsp.:



1-Brom-1-chlorethan ist chiral.



cis-1,2-Dichlorcyclopentan ist nicht chiral.



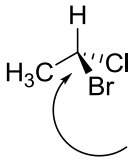
trans-1,2-Dichlorcyclopentan ist chiral.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Spiegelbildisomerie und Chiralität

Chirale Moleküle besitzen mindestens ein Chiralitätszentrum (von anderen Arten der Chiralität wie z.B. axialer, planarer oder helicaler Chiralität wird hier abgesehen). Damit ein Kohlenstoffatom ein Chiralitätszentrum ist, muss es 4 verschiedene Substituenten besitzen.

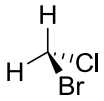
chiral



1-Brom-1-chlorethan ist chiral, da C-1 4 verschiedene Substituenten trägt (1*Br, 1*Cl, 1*H und 1*CH_3).

Chiralitätszentrum

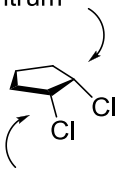
nicht chiral



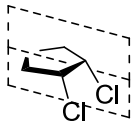
Bromchlormethan ist nicht chiral, da das Kohlenstoffatom nur 3 verschiedene Substituenten trägt (1*Br, 1*Cl und 2*H).

Aber nicht alle Moleküle, die zwei oder mehr Chiralitätszentren besitzen, sind auch chiral.

Chiralitätszentrum



Chiralitätszentrum



Obwohl cis-1,2-Dichlorcyclopentan 2 Chiralitätszentren besitzt, ist es nicht chiral (siehe weiter vorn).
Dies wird dadurch bedingt, dass es eine molekülinterne Spiegelebene besitzt.

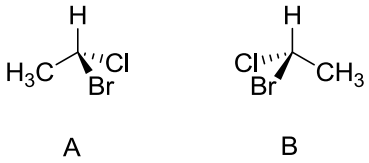
Spiegelbildisomerie und Chiralität

wichtige Begriffe:

Ist ein Kohlenstoffatom ein Chiralitätszentrum, wird es auch als „asymmetrisches Kohlenstoffatom“ bezeichnet.

Jedes Chiralitätszentrum besitzt eine sogenannte „Konfiguration“, welche die räumliche Abfolge der 4 verschiedenen Substituenten beschreibt.

Verhalten sich zwei Moleküle wie Bild und Spiegelbild (und können auch nicht durch Drehung miteinander zur Deckung gebracht werden), werden diese beiden Isomere Enantiomere genannt.

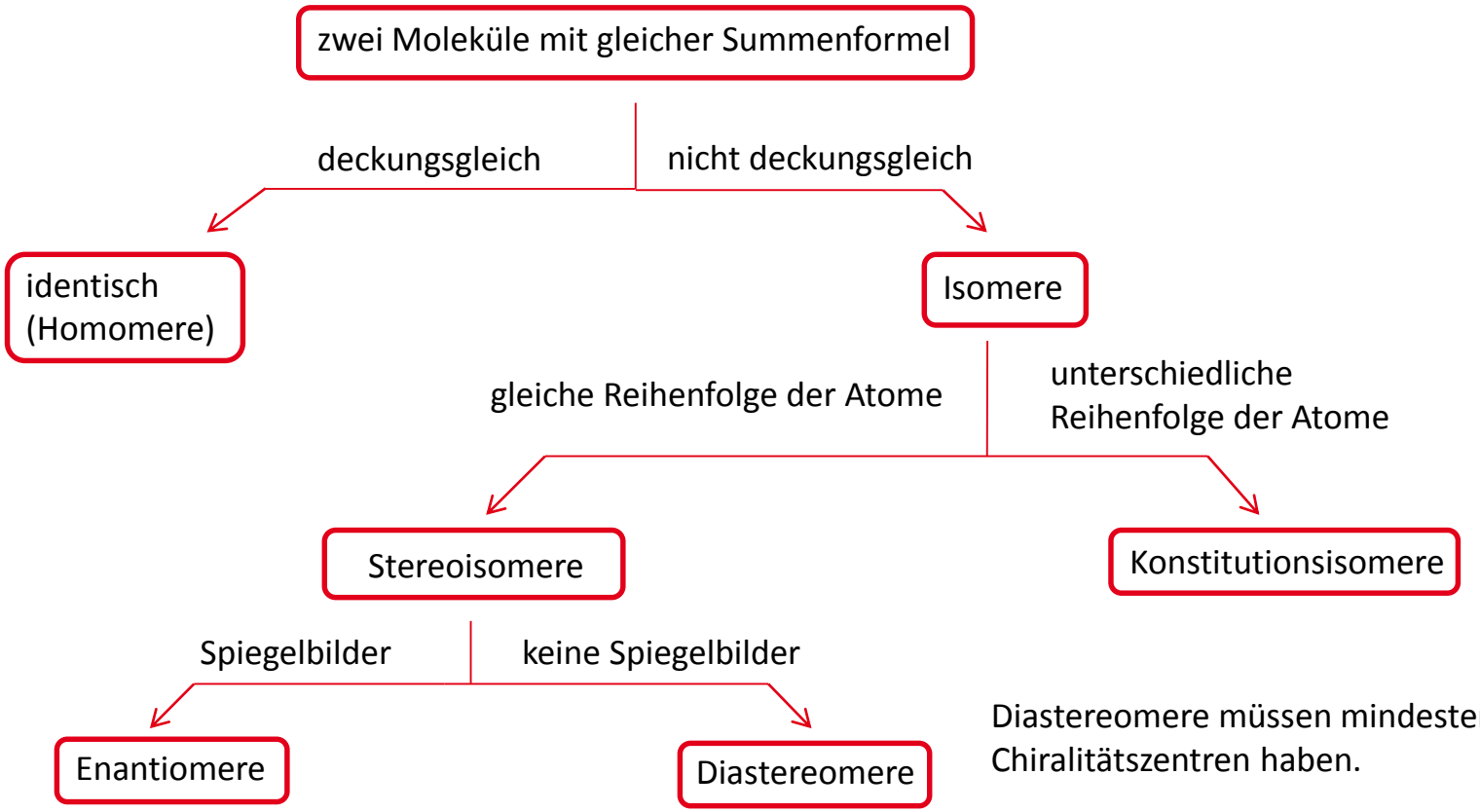


A B

A und B sind Enantiomere.

Spiegelbildisomerie und Chiralität

Übersicht:

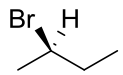


Diastereomere müssen mindestens 2 Chiralitätszentren haben.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

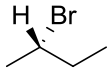
optische Aktivität

Chirale Moleküle können die Schwingungsebene linear polarisierten Lichts drehen (Entdeckung 1815). Dieses Phänomen äußert sich jedoch erst makroskopisch bei einem sehr großen Molekülensemble. Es heißt dann, diese Substanz ist „optisch aktiv“, wobei die Polarisationsebene im Uhrzeigersinn (rechtsdrehend) oder entgegen diesem (linksdrehend) verdreht sein kann. Der Wert, um den die Polarisationsebene gedreht wird, heißt Drehwert.



linksdrehend
$[\alpha]_D^{20}$ = - 23,1°

(-)-2-Brombutan



rechtsdrehend
$[\alpha]_D^{20}$ = + 23,1°

(+)-2-Brombutan

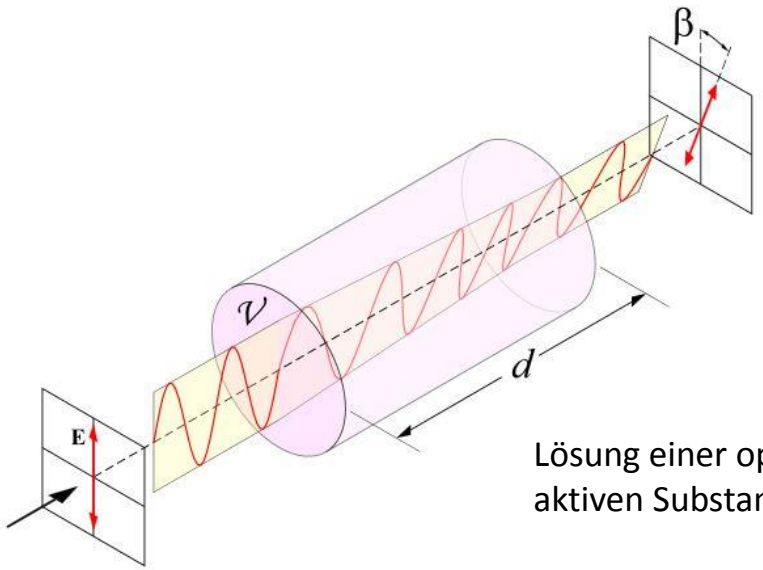
Der Drehwert α ist stark von der Temperatur, dem Lösungsmittel sowie der Konzentration abhängig.

Eine 1:1 Mischung beider Enantiomere zeigt keine optische Aktivität, da der Anteil rechts- und linksdrehender Moleküle gleich ist. Diese 1:1-Mischung wird Racemat genannt.

Beide Enantiomere besitzen den gleichen Betrag des Drehwertes, unterscheiden sich jedoch durch das Vorzeichen.

Nicht verwechseln: * Chiralität beschreibt die Symmetrie (geometrische Eigenschaft) eines einzelnen Moleküls.
* Optische Aktivität ist eine makroskopische Erscheinung, die durch chirale Moleküle/ Teilchen verursacht wird. Aber nicht jede Lösung chiraler Moleküle ist optisch aktiv (siehe das Racemat).

optische Aktivität



linear polarisiertes Licht

Lösung einer optisch aktiven Substanz

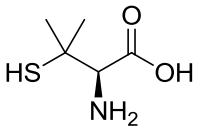
Winkel, um den die Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichtes gedreht ist (Drehwinkel α)

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

optische Aktivität

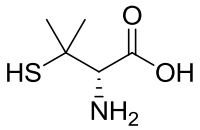
Die Enantiomeren einer chiralen Substanz unterscheiden sich in allen skalaren physikalischen Eigenschaften nicht voneinander (gleicher Schmelz- und Siedepunkt, gleiche Dichte etc.).

Während Enantiomere in einer „achiralen Umgebung“ völlig gleiche Eigenschaften aufweisen, so unterscheiden sie sich in einer „chiralen Umgebung“, z.B. in biologischen Systemen, teilweise stark, da Rezeptoren auch chiral sind.



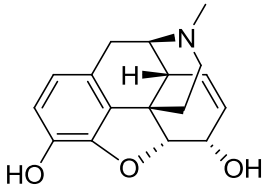
(*R*)-Penicillamin

giftig



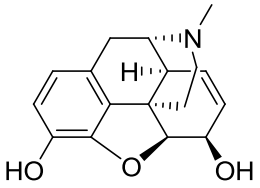
(S)-Penicillamin

Medikament bei Schwermetallvergiftungen



(-)-Morphin

analgetische Wirkung

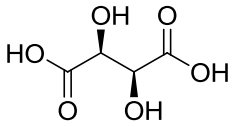


(+)-Morphin
(unnatürliche Form)

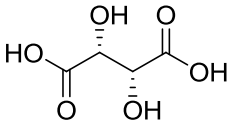
keine Wirkung

Ein Großteil der in der Natur vorkommenden chiralen Substanzen kommt nur in Form eines Enantiomers vor (z.B. Kohlenhydrate, Aminosäuren etc.). Von wenigen Substanzen kommen auch beide Enantiomere natürlich vor.

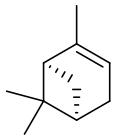
optische Aktivität



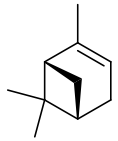
(+)-Weinsäure
("natürliche Form")



(-)-Weinsäure
("unnatürliche Form"),nur eine bekannte Quelle in der Natur

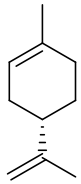


(+)-α-Pinen



(-)-α-Pinen

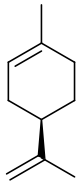
Gewinnung aus Terpentinöl, Enantiomerengehalt je nach Quelle verschieden



(*S*)-(-)-Limonen

(Pfefferminzöl, Baldrianöl)

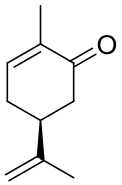
Terpentingeruch



(*R*)-(+)-Limonen

(Zitronenöl, Orangenöl)

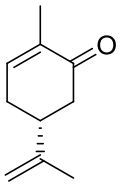
Orangengeruch



(*S*)-(+)-Carvon

(Kümmelöl, Dillöl, Mandarinenschalen)

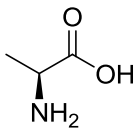
Geruch nach Kümmel



(*R*)-(-)-Carvon

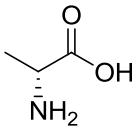
(Krauseminzöl)

Geruch nach Krauseminze



(*S*)-Alanin

biogene Aminosäure



(*R*)-Alanin

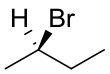
unnatürliche Aminosäure, ausschließliches Vorkommen in Bakterien

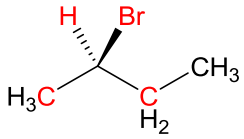
CIP-Nomenklatur

Für die Determination der Konfiguration eines Chiralitätszentrums existiert ebenfalls eine Nomenklatur (CIP-Nomenklatur, nach den Begründern Cahn, Ingold und Prelog).

1. Von den 4 Substituenten des Chiralitätszentrums werden die Prioritäten bestimmt. Die Priorität richtet sich nach der Ordnungszahl des direkt an das Chiralitätszentrum gebundenen Atoms (bei Isotopen zusätzlich nach der Masse). Sind die Ordnungszahlen mehrerer direkt gebundener Atome (z.B. C) gleich, zieht man die Atome der zweiten Sphäre heran.

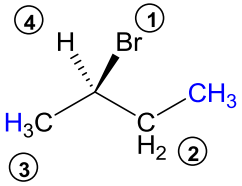
Bsp:





Br: OZ = 35
C: OZ = 6
H: OZ = 1

Damit hat der Bromsubstituent die höchste (1) und Wasserstoff die niedrigste Priorität (4). Die Prioritäten der Methyl- und Ethylgruppe müssen weiter geklärt werden.

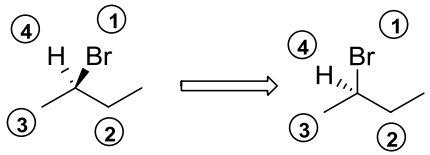


C: OZ = 6
H: OZ = 1

Während das an das Chiralitätszentrum gebundene Kohlenstoffatom der Ethylgruppe ein weiteres C-Atom als Substituenten trägt, besitzt das C-Atom der Methylgruppe nur H-Atome. Damit hat die Ethylgruppe eine höhere Priorität (2) als die Methylgruppe (3).

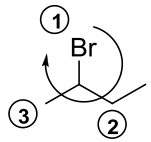
CIP-Nomenklatur

2. Nach der Festlegung der Prioritäten wird das Molekül so angeordnet, dass der Substituent mit der geringsten Priorität nach hinten zeigt. Für die drei restlichen, in einer Ebene liegenden Substituenten wird der Drehsinn (die Abfolge der Substituenten), ausgehend vom Substituenten mit der höchsten Priorität zu demjenigen mit der niedrigsten bestimmt.



Der Substituent mit der niedrigsten Priorität (hier Wasserstoff) zeigt nach hinten, die übrigen 3 Substituenten liegen in einer Ebene.

3. Ein Drehsinn (Abfolge) im Uhrzeigersinn wird als (*R*) bezeichnet (lat. rectus, rechts), entgegen dem Uhrzeigersinn als (*S*) (lat. sinister, links).



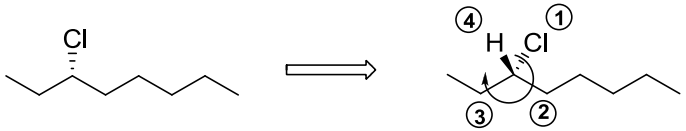
Der Drehsinn von (1) zu (3) verläuft im Uhrzeigersinn. Daher beträgt die Konfiguration des Chiralitätszentrums (*R*).

Der korrekte IUPAC-Name lautet daher (*R*)-2-Brombutan.

Wichtig: Die Konfiguration des Chiralitätszentrums (*R* oder *S*) korreliert nicht mit dem beobachteten Drehwert der optischen Aktivität (+ oder -).

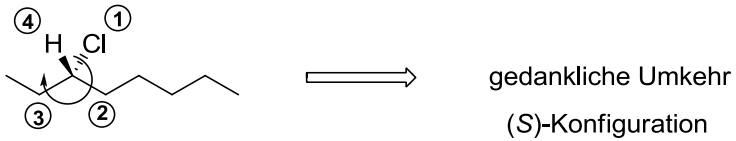
CIP-Nomenklatur

4. Falls das Molekül so gezeichnet ist, dass der Substituent mit der geringsten Priorität nach vorn zeigt und ein Drehen des gesamten Moleküls zu aufwendig ist, gibt es einen Trick. Man bestimmt wie gewohnt die Prioritäten der 4 Substituenten (der mit der niedrigsten Priorität 4 zeigt hier nach vorn) und den Drehsinn.



(*R*)-Konfiguration

Nachfolgend muss der ermittelte Drehsinn (Abfolge) jedoch umgekehrt werden, da die Darstellung, anhand derer der Drehsinn abgeleitet wurde, nicht der Konvention entspricht, wonach der Substituent mit der niedrigsten Priorität nach hinten zeigt.



(*R*)-Konfiguration

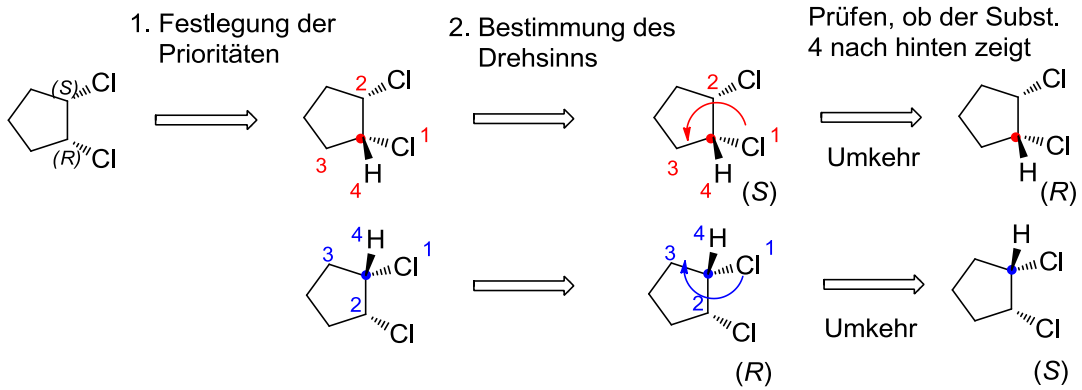
gedankliche Umkehr

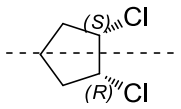
(*S*)-Konfiguration

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

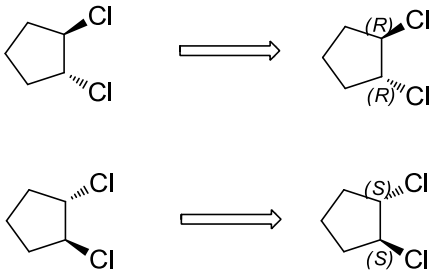
CIP-Nomenklatur

Bsp.:

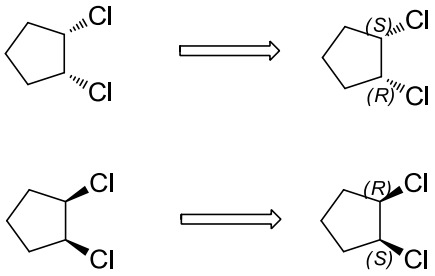




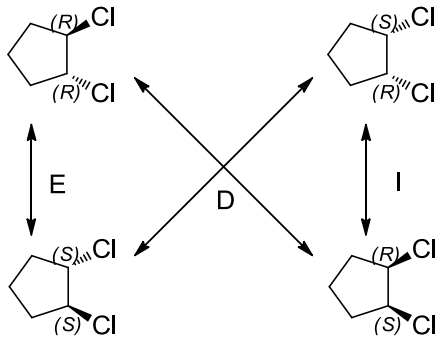
molekülinterne Spiegelebene



Diese beiden Moleküle sind Enantiomere.
Bei Enantiomeren kehren sich die Konfigurationen aller Chiralitätszentren um.



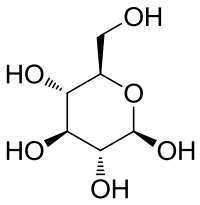
Diese beiden Moleküle sind identisch.

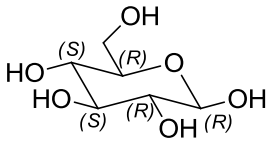


E: Enantiomere
D: Diastereomere
I: in diesem Fall identisch

CIP-Nomenklatur

Nicht verwechseln:





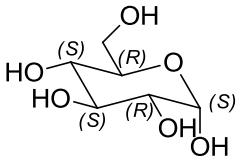
β-D-Glucose

jedes der 5 Chiralitätszentren hat eine definierte Konfiguration (*R* oder *S*)

[α] = +19°

Das Wechselspiel der 5 C* mit ihren jeweiligen Substituenten bestimmt letztendlich den makroskopisch beobachteten Drehwert.

Diastereomer



α-D-Glucose

[α] = +113°

Das Diastereomer α-D-Glucose hat nur ein umgekehrtes C* und der Drehwert ist ein anderer. Wie sich aber jedes einzelne C* auf den Drehwert auswirkt, ist schwer abzuschätzen.

Nur das Gesamtmolekül hat (als Molekülensemble) einen beobachteten Drehwert (+ oder -), die einzelnen Chiralitätszentren haben nur eine bestimmte Konfiguration (*R* oder *S*).